

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
1. DEZEMBER 1955

(2)

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTCHRIFT

Nr. 936 063

KLASSE 39c GRUPPE 25 01

W 6274 IV c / 39 c

Dr. Eduard Bergmeister, Burghausen (Obb.),
und Dr. Josef Heckmaier, Burghausen (Obb.)
sind als Erfinder genannt worden

Wacker-Chemie G. m. b. H., München

Verfahren zur Herstellung wasserfester Erzeugnisse mittels Emulsionspolymerisation organischer Vinylester

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 18. Juli 1951 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 4. Dezember 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 3. November 1955

Verwendet man bei der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat oder anderen organischen Vinylestern in üblicher Weise Polyvinylalkohol oder partiell veresterte Polyvinylalkohole als Emulgator und Wasserstoffsperoxyd als Katalysator, so erhält man zwar sehr stabile hochviskose Emulsionen des polymeren Harzes, jedoch ist ein daraus bei gewöhnlicher Temperatur hergestellter Film reemulgierbar. Diese Wasserempfindlichkeit ist für Anstriche im Freien, bei Fußbodenspachtelmassen usw. ein großer Nachteil.

Es sind sehr viele Verfahren bekannt, um den Polyvinylalkohol mehr oder weniger wasserunlöslich zu machen. Meist wird dabei eine Blockierung der hydrophilen Hydroxylgruppen angestrebt. Verwendet man aber Polyvinylalkohol oder seine wasserlöslichen Derivate als Emulgator, so kann

die Hydrophobierung der Hydroxylgruppen erst nach Herstellung der Emulsion erfolgen, da bei einer vorausgehenden Behandlung die Emulgatorwirkung verlorenginge. Es ist bekannt, daß man eine nach vorstehendem Verfahren hergestellte Polyvinylesteremulsion mit Mitteln nachbehandelt, durch welche die Hydroxylgruppen des Emulgators in hydrophobe Gruppen übergeführt werden, z. B. durch Acetalisierung. Dieses Verfahren und viele ähnliche sind aber mit einer Nachbehandlung der Emulsion und somit mit einem zweiten Arbeitsgang verbunden.

Es wurde nun gefunden, daß die Acetalisierung in einfacher, schonender und stets reproduzierbarer Weise bereits während der Polymerisation des Vinylesters durchgeführt werden kann, wenn man einen Aldehyd in geringer Menge zugebt und dafür

sorgt, daß genügend Säure als Acetalisierungs-
 katalysator vorhanden ist. Geeignet sind alle
 aliphatischen Aldehyde mit 2 und mehr Kohlen-
 stoffatomen, besonders Acetaldehyd und Propion-
 5 aldehyd, in einer Menge von 1 bis 40%, vorzugs-
 weise 5 bis 15%, des als Emulgator verwendeten
 Polyvinylalkohols. Die benötigte Acidität kann
 man auf verschiedene Weise einstellen. Es können
 organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure
 10 u. dgl., anorganische Säuren oder deren saure Salze,
 wie Schwefelsäure, Kaliumbisulfat, Natrium-
 bisulfat u. dgl. in solcher Menge verwendet wer-
 den, daß eine Acidität von pH 2,5 bis 4,2, vor-
 zugsweise 3,5 bis 4,2, erreicht wird. Als besonders
 15 vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn die Bedin-
 gungen so gewählt werden, daß die Säure erst
 während der Polymerisation gebildet wird. Man
 kann dies dadurch erreichen, daß man als Kata-
 lysatoren Salze starker Peroxysäuren, wie Am-
 20 monium- oder Kaliumpersulfat, verwendet, die
 dann beim Zerfall während der Polymerisation ge-
 nügend Hydrogensulfationen für eine gleichmäßige
 und schonende Acetalisierung des Polyvinylalko-
 hols liefern. Die so erhaltenen dicksahnigen,
 25 stabilen Emulsionen, die eine Teilchengröße von
 0,5 μ und darunter besitzen, trocknen zu wasserfesten
 Produkten. Wird ein daraus hergestellter, bei
 Zimmertemperatur getrockneter Film in Wasser
 30 gestellt, so läßt er sich nach etwa einstündiger
 Wässerung durch Reiben nicht mehr emulgieren.
 Die Wasserbeständigkeit bleibt auch bei wochen-
 langer Wässerung erhalten. Die geringe Wasser-
 aufnahme bei der Wässerung kann durch Zusatz
 der üblichen Weichmacher, wie Dibutylphthalat,
 35 noch niedriger gehalten werden. Diese Wasser-
 unempfindlichkeit der aus den neuen Emulsionen
 erhaltenen Produkte, die auch in alkalischem
 Medium erhalten bleibt, stellt einen großen Fort-
 schritt gegenüber den aus den bisher bekannten
 40 Polyvinylacetat-Emulsionen erhältlichen Erzeug-
 nissen dar.

Die Emulsionen sind mit allen für Polyvinyl-
 acetat üblichen Weichmachern und Füllstoffen,
 auch alkalischen, verträglich.

Beispiel 1

6 Teile partiell acetylierter Polyvinylalkohol
 werden in 100 Teilen Wasser gelöst. Nach Zugabe
 von 0,33 Teilen Propionaldehyd, 0,05 Teilen

Kaliumbisulfat und 1,3 Teilen Wasserstoffsper- 50
 oxyd (20%ig) wird auf 64° erwärmt und durch
 kontinuierlichen Zulauf von 100 Teilen Vinyl-
 acetat die Polymerisation in bekannter Weise
 durchgeführt. Die erhaltene stabile, sahnige Emul- 55
 sion mit 50% Festkörpergehalt hat einen pH-Wert
 von 3,6; das Harz hat einen K-Wert (nach
 Fikentscher) von 58. Der erhaltene Film ist glas-
 klar und wasserfest.

Beispiel 2

6 Teile Polyvinylalkohol werden in 100 Teilen 60
 Wasser gelöst; nach Zugabe von 0,33 Teilen Pro-
 pionaldehyd und 0,2 Teilen Ammoniumpersulfat
 wird auf 60° erwärmt und durch kontinuierliche
 Zugabe einer Mischung von 80 Teilen Vinylacetat 65
 und 20 Teilen Vinylbutyrat in bekannter Weise
 polymerisiert. Man erhält eine sehr hochviskose
 stabile Emulsion von pH 4 mit 50% Festkörper-
 gehalt (K-Wert des Harzes 43), deren Film völlig
 70 klar und wasserfest ist. Die Wasserfestigkeit geht
 auch in alkalischem Medium nicht verloren.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung wasserfester 75
 Erzeugnisse mittels Emulsionspolymerisation
 organischer Vinylester zu Polyvinylestern oder
 Mischpolymerisaten von Polyvinylestern in
 Gegenwart von Wasser und unter Anwendung
 von Polyvinylalkohol oder partiell verestertem
 Polyvinylalkohol als Emulgator, dadurch ge- 80
 kennzeichnet, daß man den Emulgator durch
 Zusatz geringer Mengen eines aliphatischen
 Aldehyds mit 2 und mehr Kohlenstoffatomen,
 vorzugsweise 5 bis 15% des Emulgators an
 Acet- oder Propionaldehyd, und geringer Men- 85
 gen Säure oder saurer Salze, so daß eine Aci-
 dität von pH 2,5 bis 4,2, bevorzugt 3,5 bis 4,2,
 erreicht wird, während der Polymerisation teil-
 weise acetalisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge- 90
 kennzeichnet, daß die Säure bzw. das saure
 Salz erst im Verlauf der Polymerisation ge-
 bildet wird.

Angezogene Druckschriften:

USA.-Patentschrift Nr. 2 388 602; 95
 Kainer, Polyvinylalkohole, 1949, S. 63 bis 80,
 146, 150, 165.